PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/38845 B05D 5/08 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/10112

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. Dezember 1999

(20.12.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 60 140.9

24. Dezember 1998 (24.12.98)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIHS, Karsten [DE/DE]; Suevenstrasse 9, D-50679 Köln (DE). DUFF, Daniel-Gordon [GB/DE]; Alte Landstrasse 140, D-51373 Leverkusen (DE). GONZALEZ-BLANCO, Juan [ES/DE]; Kerpener Strasse 1a, D-50937 Köln (DE). KÖHLER, Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ULTRAPHOBIC SURFACE BY SAND BLASTING
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ULTRAPHOBEN OBERFLÄCHE DURCH SANDSTRAHLEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing an ultraphobic surface on metal, glass, ceramics, or plastic or on a composite which is comprised of metal and plastic and which is used as supporting material. The invention also relates to the surface obtained by using said method, and to the use of the surface. According to the method, the surface of the supporting material is roughened using a fluid jet containing solid blasting abrasives, is optionally coated with a bonding agent layer, and is subsequently provided with a hydrophobic coating.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberflächen auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial sowie die danach erhaltene Oberfläche und ihre Verwendung beschrieben. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben Überzug versehen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Моласо	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MIR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vor
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	00	Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenja	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen	ZW	Zimoaowe
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		•
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	44		
				50	Singapur		

Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche durch Sandstrahlen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial sowie die danach erhaltene Oberfläche und ihre Verwendung beschrieben. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben Überzug versehen.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt. deutlich mehr als 90° beträgt und dass der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel > 150° und dem o.g. Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel um bis 150° auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel ≥ 150°, sowie bevorzugt einen Abrollwinkel ≤ 10° aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10µl aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens, das Gegenstand der Erfindung ist, zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial gelöst, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl intensiv über einen längeren Zeitraum aufgerauht wird, wobei das Strahlmittel eine Korngröße < 200 µm aufweist, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben, insbesondere einem oleophoben Überzug versehen wird.

Als Substrat im Sinne der Erfindung ist jeder Kunststoff, jedes Metall, sowie ein Verbund aus Metall und Kunststoff einsetzbar. Weitere einsetzbare Substrate (Trägermaterial) sind Keramik oder mit einem Keramiküberzug versehene beliebige Materialien, steinartige Oberflächen, sowie Glas. Das Substrat kann eine beliebige Form aufweisen.

Der Fluidstrahl kann durch beliebige Flüssigkeiten, insbesondere Wasser oder beliebige Gase, insbesondere Luft gebildet werden.

Als festes Strahlmittel kann jede dem Fachmann geläufige körnige Substanz mit hoher Härte als Zusatz zum Fluidstrahl eingesetzt werden. Vorzugsweise hat das Strahlmittel jedoch eine mittlere Korngröße < 130 μm .

Die Körngröße des Strahlmittels beträgt bevorzugt mindestens 2 μ m, besonders bevorzugt mindestens 5 μ m, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 μ m.

Die mit dem Sandstrahlen erzeugten Strukturen in der Oberfläche des Trägermaterials weisen Unebenheiten in der Größenordnung von 2 μ m bis 500 μ m, insbesondere von 5 μ m bis 200 μ m auf.

Überraschenderweise wird der Effekt der ultraphoben Eigenschaften der behandelten Oberflächen durch den teilweisen Einbau des Strahlmittels in die Oberfläche des Trägermaterial mit bedingt.

Ebenfalls bevorzugt ist das Strahlmittel ein Metalloxidpulver, insbesondere Korund, ganz besonders bevorzugt ein rohes, d.h. unbenutztes Korund mit scharfkantigen Partikeln.

Das Substrat wird vorzugsweise mit einem Strahlgerät, das einen Fluidstrahl erzeugt und in dem Fluig und Strahlmittel gemischt werden gleichmäßig durch rasterförmiges Führen einer Strahldüse über die Substratoberfläche aufgerauht.

Vorzugsweise beträgt der Strahldruck 3 bis 7 bar und der Abstand der Strahldüse von der Substratoberfläche 1 bis 3 cm bei einem Düsendurchmesser von z.B. 1 bis 2 mm. Die Behandlungsdauer beträgt dabei insbesondere etwa 0,1 bis 10 min für eine Fläche von 1 cm².

Nach dem Sandstrahlen werden die so erhaltenen Oberflächen mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Bevorzugt weist die ultraphobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf. Geeignet sind monomere oder polymere Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe, die eine Haftvermittlung zum Substrat herstellt und einen hydrophoben Rest aufweist. Als hydrophobe Reste kommen Alkylreste, fluorierte Alkylreste oder Siloxangruppen in Frage.

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amophotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis "Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Socity of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosucinate, Sulfosucinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingninische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkyloamide. Ester, Aminoxide und Alkypolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Bei den monomolekularen Phobierungshilfsmittel sind solche bevorzugt bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse M_w>500 bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Die polymeren Phobierungshilfsmittel können Grupen enthalten, die eine Haftvermittlung zum Substrat bewirken und/oder Gruppen enthalten, die selbstvernetzend sind oder mit einem externen Härtner vernetzt werden können. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Copolymere sein.

Die polymeren Phobierungshilfsmittel enthalten vorzugsweise Alkylgruppen. perfluorierte Alkylgruppen oder Siloxangruppen, (z.B. - Si-O-Si-Einheiten mit $R = C_1-C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl).

Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkylnaphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkokylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

Hydrophobe Monomere, die zur Herstellung der polymeren Phobierungshilfsmittel eingesetzt werden, sind Verbindungen der Formel

$$C_xF_{(x^*2+1)}$$

wobei x eine natürliche Zahl von 6 bis 12 und

R¹ Wasserstoff oder Methyl ist, Stearylmethacrylat oder Behenylmethacrylat.

Monomere, die zur Einführung der Haftvermittlergruppe zum Substrat eingesetzt werden, sind z.B. Vinylphosphonsäure, Mono(hydroxyethylmethacrylat)phosphat, Vinylphenylphosphonsäure, Trimethoxyvinylsilan, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Vinylsilatran, Diethylaminoethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid.

Monomere, die zur Einführung einer selbstvernetzenden Gruppe dienen, sind z.B. Trimethoxysilylpropylmethacrylat oder Trimethoxyvinylsilan (silanfunktionell).

Spezielle funktionelle Monomere werden eingesetzt, um eine Vernetzung der Polymerschicht zu ermöglichen.

Die Acetessigsäureestergruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyaminen, Di- oder Polyisocyanaten oder Di- oder Polyacrylaten (Michaeladdition). Sie sind eingeführt durch das Monomer Aceressigsäuremethacryloyloxyethylester.

Die Expoxygruppe ist vernetzbare mit Aminen oder Anhydriden. Ihre Einführung gelingt durch das Monomer Glycidylmethacrylat.

Die Isocyanatgruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyacetessigestern, Di- oder Polyolen, Di- oder Polyaminen oder Verbindungen mit mindestens zwei Azomethin-

gruppen. Ihre Einführung gelingt durch α,α -Dimethyl-3-isopropenyl-benzylisocyanat oder Isocyanatoethylmethacrylat.

Die Hydroxygruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyisocyanaten, Melaminharzen oder Harnstoffharzen. Sie kann durch Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxyethylacrylat eingeführt werden.

Die Anhydridgruppe ist vernetzbar mit Di- oder Polyolen oder Di- oder Polyaminen. Ihre Einführung gelingt mit Itacon- oder Maleinsäureanhydrid.

Zur Vernetzung können auch zwei polymere Phobierungshilfsmitteln im Gemisch oder in einem Zweischichtenauftrag eingesetzt werden, die miteinander reagierende Gruppen aufweisen.

Ferner können die isocyanat-, epoxy- oder anhydridfunktionellen Polymere mit Hydroxyethylacrylat oder -methacrylat umgesetzt werden. Die resultierenden (Meth)-acrylatfunktionellen Harze sind radikalisch (photochemisch, durch Elektronenstrahlen oder Radikalstarter) vernetzbar.

Den polymeren Phobierungshilfsmitteln können bei der Herstellung 0 - 50 Gew.-% von Monomeren zugesetzt werden, die weder haftvermittelnd, hydrophob oder vernetzend sind. Beispiele hierfür sind Styrol, Methylmethacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Methylacrylat oder Ethylacrylat.

Die Herstellung der polymeren Phobierungshilfsmittel erfolgt vorzugsweise durch radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Initiators (Peroxy- oder Azoverbindung) in einem Lösungsmittel. Für perfluoralkylgruppenhaltige polymere Phobierungshilfsmittel sind Ketone, wie z.B. Butanon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, bevorzugt.

Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf dem gesandstrahlten Substrat zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die Oberfläche des gesandstrahlten Substrats zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z.B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z.B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm.

Bevorzugte Haftvermittler für funktionelle polymere Phobierungshilfsmittel sind Vinylphosphonsäure, Mono(hydroxyethylmethacrylat)phosphat, Allylphosphonsäure, Allylamin, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Allylsulfid, Trimethoxyvinylsilan, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylmercaptan, Glydidyloxypropoxypropyltrimethoxysilan, Diethylaminoethylmethacrylat und Aminophosphonsäuren. Bevorzugt sind Aminophoshonsäuren der Formeln

wobei

 R_1 und R_4 für Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl oder für C_6 - C_{10} -Aryl, vorzugsweise für Wasserstoff oder Phenyl,

 R_3 für C_2 - C_{22} -Alkylen oder C_5 - C_{20} -Cycloalkylen und

R₂ für Wasserstoff oder C₁-C₂₂-Alkyl steht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, ≥155° beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

Diese ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, dass sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, dass die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird. Durch die ultraphobe Oberfläche rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Topfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung wirkt nicht nur bei Kontakt mit Wasser sondern auch mit Öl.

Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

Dadurch, dass Wasser nicht auf der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche anhaftet, eignet sie sich als Rostschutzmittel für unedle Metalle beliebiger Art. Des weiteren kann man Sanitäranlagen, insbesondere Toilettenschüsseln mit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche versehen, um deren Verschmutzungsanfälligkeit zu reduzieren.

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Beschichtung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielhaft seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphobe Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern die lichtdurchlässig sind. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren. Dafür wird eine dünne Schicht der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche auf den Formkörper aufgedampft.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte. Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Eine extrudierte Polymethylmethacrylatplatte mit einer Fläche von 10x10 mm² und einer Dicke von 3 mm wurde mit einem 3-Kammer-Strahlgerät (Typenbezeichnung: Kermo 3) der Firma Renfert GmbH, D-78245 Hilzingen gesandstrahlt. Als Strahlmittel wurde Korund der Firma Renfert eingesetzt. Als Fluid für den Fluidstrahl diente Luft. Es handelte sich um ein ungebrauchtes Strahlmittel mit einem Al₂O₃-Anteil < 99,5 Gew-% und einer mittleren Korngröße von 125 μm. Als Strahldüse wurde eine Runddüse mit einem Durchmesser von 1,2 mm der Firma Renfert verwendet. Die Polymerplatte wurde mit 5 bar Strahldruck gesandstrahlt, wobei der Abstand der Runddüse von der Polymeroberfläche 1,5 cm betrug und die Strahldüse rasterförmig über die Platte geführt wurde. Die Platte wurde 1 Minute lang behandelt. Das Substrat hatte anschließend irregulär verteilte Vertiefungen und Erhebungen der Größe von 50 bis 200 μm.

Das so behandelte Substrat wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Dieses Beschichtungsverfahren entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, "In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research", Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist. Diese Literaturstelle wird hiermit als Referenz eingeführt und ist somit als Teil der Offenbarung zu betrachten.

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Perfluoroktanthiol in α,α,α -Trifluortoluol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit α,α,α -Trifluortoluol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von > 160° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 3° rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu l$ ab.

Beispiel 2

Eine 30 x 30 mm² große und 2 mm dicke Titanplatte wurde wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht, hier wurde allerdings ein Strahlgut mit einer mitlleren Korngröße von 90 µm verwendet. Diese aufgerauhten Platten werden in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. Anschließend werden sie für 24 h in ein 0,1 %ige Lösung phosphatfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel (Lösugsmittel MIBK) getaucht und danach kurz in reinem MIBK geschwenkt und dann 20 h bei 120°C getrocknet.

Das Bindemittel wird folgendermaßen hergestellt:

I. Phosphonatfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel

Man mischt 70 g perfluoriertes Acrylat (Zonyl TA-N®), 25 g Acetessigsäuremethacryloyloxyethylester, 5 g einer 50 %igen wässrigen Lösung von Vinylphosphonsäure, 100 g Methyl-iso-butyl-keton, 1 g Azobisisobutyronitril und 5 g eines ethoxylierten Nonylphenols (mit 20 Ethylenoxideinheiten) und lässt die Lösung in 2 Stunden in einen auf 90°C erhitzten Kolben laufen. Man gibt 3 ml Triethylamin hinzu und lässt 6 Stunden nachrühren.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statistischen Randwinkel von > 150° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μ l ab.

Beispiel 3

Eine 30 x 30 mm² große und 2 mm dicke Titanplatte wurde wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht, hier wurde allerdings ein Strahlgut mit einer mittleren Korngröße von 90 µm verwendet. Diese aufgerauhten Platten werden in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. Anschließend werden sie für 24 h in ein 0,1 %ige Lösung silanfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel (Lösugsmittel MIBK) getaucht und danach kurz in reinem MIBK geschwenkt und dann 20 h bei 120°C getrocknet.

Das Bindemittel wird folgendermaßen hergestellt:

Man erhitzt die Mischung aus 70 g perfluoriertem Acrylat, 30 g Trimethoxysilyl-propylmethacrylat, 1 g Azobisisobutyronitril und 100 g Methylbutylketon 16 h auf 65°C. Dieser Lösung werden vor der Anwendung noch 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Polymermasse Dodecylbenzolsulfonsäure, zugesetzt.

II. Silanfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel

Das perfluorierte Acrylat ist ein Acrylat mit einem fluorierten C₆-C₁₂-Rest und einer mittleren Strukturformel entsprechend:

Die Oberfläche weist für Wasser einen statistischen Randwinkel von > 150° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μ l ab.

Beispiel 4

Eine 30 x 30 mm² große und 2 mm dicke Titanplatte wurde wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht, hier wurde allerdings ein Strahlgut mit einer mitlleren Korngröße von 90 μm verwendet. Diese aufgerauhten Platten werden in Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet. Anschließend werden sie für 24 h in ein 0,1 %ige Lösung von Aminophosphonsäure in Butanol getaucht und danach kurz in reinem MIBK geschwenkt und dann 1 h bei 120°C getrocknet. Auf die so aufgebrachte Haftvermittlerschicht wird durch homogenes Aufsprühen mit einem Zerstäuberaufsatz für Standzylinder mit Glasschliff (Firma Görres; 2 bar N₂ Vordruck) aus ca. 20 cm Entfernung eine 0,1 %ige Lösung epoxyfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel (Lösungsmittel MIBK) aufgebracht. Die Platte wird anschließend 20 h bei 120°C getrocknet.

Die Aminophosphonsäure wird wie folgt hergestellt:

III. Aminophosphonsäure gelöst in Butanol

Die Mischung aus 11,6 g 1,6-Diaminohexan, 212 g Benzaldehyd, 500 g Butanol und 1 g phosphoriger Säure wird 8 Stunden am Wasserabscheider für leichte Lösungsmittel gekocht. Man gibt 164 g phosphorige Säure hinzu und erhitzt 2 Stunden auf 120°C.

Das Bindemittel wird folgendermaßen hergestellt:

IV. Epoxyfunktionelles, perfluoriertes Bindemittel

Man erhitzt die Mischung aus 60 g perfluoriertem Acrylat, 20 g Styrol, 20 g Glycidylmethacrylat. 1 g Azobisisobutyronitril und 100 g Butanon 16 Stunden auf 65°C.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statistischen Randwinkel von > 150° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens $10~\mu$ l ab.

Beispiel 5

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Titanplatte genau wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht.

Das so behandelte Platte wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Fluowet PL80 (Mischung aus perfluorierten Phosphonaten und Phosphinaten) der Firma Clariant getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von > 160° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 3° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μ l ab.

Beispiel 6

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Stahlplatte aus V4A-Stahl genau wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht.

Das so behandelte Platte wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Fluowet PL80 der Firma Clariant getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von > 160° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 5° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μ l ab.

Beispiel 7

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Titanplatte genau wie in Beispiel 1 mit einem Korund enthaltenden Fluidstrahl aufgerauht.

Das so behandelte Platte wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Hoe S2746 (Mischung aus perfluorierten Phosphonaten und Phosphinaten) der Firma Clariant getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei 60°C getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von > 160° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 5° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μ l ab.

Beispiel 8

Bei diesem Beispiel wurde eine 2 mm dicke Titanplatte genau wie in Beispiel 1 behandelt. Auch bei diesem Beispiel weist die Oberfläche für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu l$ ab.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff oder einem Verbund aus Metall und Kunststoff als Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Trägermaterials mit einem feste Strahlmittel enthaltenden Fluidstrahl intensiv über einen längeren Zeitraum aufgerauht wird, wobei das Strahlmittel eine Korngröße < 200 μm aufweist, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einem hydrophoben, insbesondere einem oleophoben Überzug versehen wird.</p>
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Strahlmittel eine Korngröße < 130 μm, aufweist.
- Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Strahlmittel ein Metalloxid, vorzugsweise Korund, besonders bevorzugt rohes Korund mit scharfkantigen Partikeln ist.
- 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial mit einem Fluidstrahl bei einem Strahldruck von 3 bis 7 bar und bei einem Abstand vom Düsenkopf zur Oberfläche von 1 bis 3 cm aufgerauht wird.
- 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlungsdauer des Aufrauhens etwa von 0,1 bis 10 min / cm² beträgt.
- 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche nach dem Aufrauhen mit einer dünnen Edelmetallschicht als Haftvermittlerschicht, bevorzugt einer Goldschicht, überzogen wird, insbesondere durch Niederschlagen einer 10 bis 100 nm dicken Schicht.

- 7. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 8. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 7.
- Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
- 10. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.
- 11. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.
- 12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nel Application No
PCT/FP 99/10112

A (1 499	ABCATION OF OUR PERSON		101761 99,	710112	
ÎPC 7	BIFICATION OF BUBJECT MATTER B0505/08				
According	to international Patent Classification (IPC) or to both national cla	estification and IOC			
	B SEARCHED	THE PARTY OF THE P			
Mranum d IPC 7	locumentation searched (classification system followed by class	filoation symbols)			
110 /	B05D C03C C04B	•			
Dogwood					
Cookingia	edion searched other than minimum documentation to the extent (hat such documents are include	ed in the fields so	erched	
Flortsont				•	
Clearly (data base consulted during the international search (name of dat	ta base end, where practicel, a	earch terms used)		
0.000					
Category •	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
	Citation of document, with indication, where appropriate, of th	e relevant passages		Relevant to claim No.	
X	WO 87 06927 A (UNIV UTRECHT)		j	1-5,7-12	
A	19 November 1987 (1987-11-19)	•		_	
	claims 1,12			6	
	page 2, line 23 - line 24				
X	US 5 462 769 A (TSAI TUNG-HUNG)		1_5 7 10	
•	31 October 1995 (1995-10-31)			1-5,7-12	
A	claims]	6	
	column 2, line 38 - line 49		Ī		
X	l 	\			
^	US 5 827 567 A (MOLITOR JOHN PE 27 October 1998 (1998-10-27)	ETER)		1-5,7,8	
A	·			6,11	
	claim 8		ļ	7,-2	
	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family men	nbers are listed in	armex.	
	tegories of cited documents :	"T" later document publishe	ed after the Intern	ational films date	
COLINIO	ent defining the general state of the art which is not leted to be of particular relevance	or priority date and no clied to understand the invention	t in conflict with th	e ennilositos bud	
nang c		"X" document of particular	relevance; the dal	med invention	
WHICH !	nt which may throw doubts on priority claim(e) or is cited to establish the publication date of another	cannot be considered involve an inventive at	ep when the docu	ment is taken sione	
"O" docume	n or other special reason (as apecified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular a cannot be considered document is combined	to involve en inve	other stan when the	
"P" docume	neons Interpolation of the international filling date but	ments, such combinati	on being obvious	to a person sidiled	
toriot di	control completion of the international search	"&" document member of the			
vi u vi u vi t	Company of the Emeritational search	Date of mailing of the li	nternational searci	h report	
23	3 March 2000	30/03/2000	0		
Name and m	naling address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer			
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	_			
	Fax: (+31-70) 340-3018	Rosenberge	Rosenberger, J		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern and Application No PCT/EP 99/10112

Patent document ched in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 8706927	A	19-11-1987	NL	8601225 A	01-12-1987
US 5462769	A	31-10-1995	US GB US	5411771 A 2277466 A 5455102 A	02-05-1995 02-11-1994 03-10-1995
US 5827567	A	27-10-1998	NONE		

Form PCT/ISA/210 (pasent family annex) (July 1902)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten nales Aldenzeichen
PCT/FP 99/10112

A KI 400		101741	33/10112			
ÎPK 7°	BOSDS/08					
Nach der tr	ntomedonalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen id	ingelfiketion servi der iDK				
	RCHIERTE GEBIETE					
Recherable IPK 7	erter Mindespruistoff (Klassifikationesystem und Klassifikationesym	bale)				
11,4	B05D C03C C04B					
Recherchie	nte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, a	soweit diese unter die recherchierten G	oblete fallen			
Während d	er Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbenk (Name der Datenbank und evti. verwen	dets Suchbeariffe)			
			our source,			
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ange	ha das la Dalmata hamana da Tali				
	The state of the s	De det in Benedik Kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.			
X	WO 87 06927 A (UNIV UTRECHT) 19. November 1987 (1987-11-19)		1-5,7-12			
A	19. November 1987 (1987-11-19)		6			
	Ansprüche 1,12 Seite 2, Zeile 23 - Zeile 24		0			
X	US 5 462 769 A (TSAI TUNG-HUNG)		1-5,7-12			
A	31. Oktober 1995 (1995-10-31)		•			
	Ansprüche Spalte 2, Zeile 38 – Zeile 49		6			
X	US 5 827 567 A (MOLITOR JOHN PET) 27. Oktober 1998 (1998-10-27)	ER)	1-5,7,8			
A	· -· •		6,11			
	Anspruch 8					
	·					
L amin	tere Veröffentlichungen alnd der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamille				
"A" Veröffer	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	T Spätere Veröffentlichung, die nach oder dem Prioritätsdatum veröffen Anmeldung nicht kollidiest erweien	BCN worden ist und mit der			
"E" ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelderich zu wertstelt der versten der						
	ntiichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungedatum einer	"X" Veröffertilichung von besonderer B kann allein aufgrund dieser Veröff- erfinderischer Tätigkeit beruhend i	Attichung nicht als neu oder auf			
andere sol ed	en im Hecherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben lat (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer R	riere nor de beenements Edua			
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Berufzung eine Ausstelle er sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Berufzung eine Ausstelle er sich auf eine mündliche Offenbarung,						
J. Actour	ntichung, de vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach eenspruchten Prioritätadatum veröffentlicht worden ist	dese Verbindung für einen Fachtn "&" Veröffentlichung, die Mitglied derse	ann naheilegend ist			
Deturn dos /	Abechlusees der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationaler				
	3. März 2000	30/03/2000				
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevolimächtigter Bedlensteter				
	Ni 2290 HV Rijewijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3018	Rosenberger, J				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffendschungun, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr also Aktorizoichen
PCT/EP 99/10112

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 8706927	A	19-11-1987	NL	8601225 A	01-12-1987
US 5462769	A	31-10-1995	US GB US	5411771 A 2277466 A 5455102 A	02-05-1995 02-11-1994 03-10-1995
US 5827567	Α	27-10-1998	KEIN	E	

Formblett PCT/ISA/210 (Anhang Petendermilie)(Juli 1992)